Über

Halogen-Doppelsalze vom fünfwertigen Antimon und eine ihnen zu Grunde liegende Säure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München.

Vorgelegt am 28. Januar 1903

von

Curt Feige

aus

Eisleben.

München 1903.

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn

Über

Halogen-Doppelsalze vom fünfwertigen Antimon und eine ihnen zu Grunde liegende Säure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

AGAD. LAND BAT. BIBL.

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München.

Vorgelegt am 28. Januar 1903

von

Curt Feige

aus

Eisleben.

München 1903.

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn

Obermedizinalrat, Professor Dr. A. Hilger,

für das Wohlwollen und Interesse, welches er meinen Studien und besonders der vorliegenden Untersuchung jederzeit entgegenbrachte, sowie Herrn

Professor Dr. R. F. Weinland,

auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung die vorliegende Arbeit entstand, an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

MEINER TEUREN MUTTER

IN LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552325_0166

Im periodischen System zeigen benachbarte Elemente bekanntlich häufig in vieler Hinsicht grosse Ähnlichkeit, unter anderem ist dies bei Zinn und Antimon der Fall.

Die für die höchste Chlorierungsstufe des Zinns, das Zinntetrachlorid, charakteristische Fähigkeit, sich mit positiven Metallchloriden zu beständigen Doppelsalzen zu verbinden, findet sich auch bei dem höchsten Chlorid des Antimons, dem Antimonpentachlorid, wieder. Dies wurde mit Sicherheit zuerst von Setterberg[1]) (1882) konstatiert, der ein Cäsiumchlorid-Antimonpentachlorid der Formel $SbCl_5 \cdot CsCl$ in Gestalt feiner, farbloser Nadeln beobachtete. Schon früher (1861) hatte indessen Dehérain[2]) durch Einwirkung von Salzsäure auf die Ammoniakverbindungen des Antimonpentachlorids angeblich zwei derartige Doppelsalze erhalten, nämlich:

1. $SbCl_5 \cdot 3NH_4Cl$ in roten hexagonalen Blättchen, und
2. $SbCl_5 \cdot 4NH_4Cl$ in rötlich gelben Würfeln oder Oktaedern.

Es sei hier zum voraus erwähnt, dass ich Doppelsalze des Antimonpentachlorids mit Ammoniumchlorid dieser Zusammensetzung nicht auffand; auch ist es auffallend, dass diese Salze eine rote bezw. rötlich-gelbe Farbe besassen, während alle von mir beobachteten Doppelchloride mit farblosem, positivem Chlorid die gelblich-grüne Farbe des Chlors zeigten;[3]) ausserdem gibt Dehérain keine Analysen an.

---

[1]) Oefversigt k. Vetenskaps Akademiens Förhandlingar, 1882, 6, 27.

[2]) Compt. rend. **52** (1861), 734; Gmelin-Kraut, 6. Auflage II, 2, 870.

[3]) Das von Rosenheim und Stellmann (s. unten) erhaltene Pyridinhydrochlorat-Doppelsalz des Antimonpentachlorids ist braun, das Chinolin- und Dimethylanilindoppelsalz sind farblos.

Die Angabe von Setterberg ist nicht in die deutsche Literatur übergegangen, sie findet sich weder im Jahresbericht von Kopp-Liebig, noch in den Handbüchern von Gmelin-Kraut und Dammer, auch Werner[1]) erwähnt in einer, sämtliche Doppelchloride zusammenstellenden Arbeit vom Jahre 1898 das Setterbergsche Salz nicht; überhaupt kein Doppelsalz eines Pentachlorids.

Die Existenz des Antimonpentachlorids-Cäsiumchlorids wurde von H. L. Wells und F. J. Metzger[2]) (1901) aufs neue konstatiert, und kurze Zeit darauf beobachteten R. F. Weinland und Fr. Schlegelmilch[3]) Doppelsalze des Antimonpentachlorids mit mehreren anderen anorg. Chloriden, A. Rosenheim und W. Stellmann[4]) solche mit Chloriden organ. Basen.

Weinland und Schlegelmilch legten den von ihnen dargestellten Salzen damals vorläufig folgende Formeln bei:

1. $SbCl_5 \cdot SbCl_4(OH) \cdot 2KCl$,
2. $SbCl_5 \cdot SbCl_4(OH) \cdot 2NH_4Cl$,
3. $SbCl_5 \cdot SbCl_4(OH) \cdot CaCl_2 \cdot 9H_2O$,
4. $SbCl_5 \cdot SbCl_4(OH) \cdot 2MgCl_2 \cdot 17H_2O$.

Im Gegensatze zu dem Antimonpentachlorid-Cäsiumchlorid enthalten diese Salze Wasser; genaue Bestimmungen desselben — Weinland und Schlegelmilch hatten es aus der Differenz berechnet — ergaben indessen beim Kaliumsalz grössere Werte, als den obigen Formeln entspricht. Ausserdem wurde die Beobachtung gemacht, dass käufliches Antimonpentachlorid stets in erheblicher Menge Antimontrichlorid enthält,[5]) hierdurch ist aber die Möglichkeit einer Verunreinigung der Salze mit solchem von Antimontrichlorid gegeben. Es wurde daher in die Lösungen

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **19** (1898), 158; in einem hierzu erschienenen Nachtrag von P. Pfeiffer (Zeitschr. anorg. Chem. **31** (1902), 230) wird es zitiert.

[2]) Sillim. Americ. of Science **11** (1901), 451; Chem. Centr. 1901, II, 166.

[3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **34** (1901), 2633.

[4]) Ebenda **34** (1901), 3377.

[5]) Zum Nachweis dieses übersättigt man das betreffende Chlorid mit Kalilauge, erwärmt, bis die Antimonsäure und ev. antimonige Säure gelöst sind, fügt nach dem Erkalten wenig Ammoniak und dann Silbernitrat hinzu: entsteht eine schwarze Färbung oder ein schwarzer Niederschlag, so war dreiwertiges Antimon vorhanden.

immer erst längere Zeit Chlor geleitet. So erhaltene, vorzüglich kristallisierte Salze wiesen, wie gesagt, einen höheren Gehalt an Wasser auf, sie enthielten auch etwas mehr Chlor und etwas weniger Antimon, das Verhältnis von Antimon zum Kalium war aber dasselbe wie früher, und demgemäss kommen ihnen nunmehr folgende einfachere Formeln zu:

$$Sb\,Cl_5 \cdot K\,Cl \cdot H_2O \text{ und } Sb\,Cl_5 \cdot NH_4\,Cl \cdot H_2O.$$

Das Calcium- und Magnesiumsalz, deren erneute Analyse nur einen höheren Gehalt an Chlor, die anderen Bestandteile aber in derselben Menge wie früher aufwiesen, müssen jetzt folgendermassen formuliert werden:

$$2\,Sb\,Cl_5 \cdot Ca\,Cl_2 \cdot 9\,H_2O \text{ und } Sb\,Cl_5 \cdot Mg\,Cl_2 \cdot 9\,H_2O.$$

Ausserdem wurden noch folgende Salze dargestellt:

1. $Sb\,Cl_5 \cdot Rb\,Cl$,
2. $Sb\,Cl_5 \cdot Li\,Cl \cdot 4\,H_2O$,
3. $2\,Sb\,Cl_5 \cdot Be\,Cl_2 \cdot 10\,H_2O$,
4. $3\,Sb\,Cl_5 \cdot Al\,Cl_3 \cdot 15\,H_2O$,
5. $Sb\,Cl_5 \cdot Fe^{III}Cl_3 \cdot 8\,H_2O$,
6. $Sb\,Cl_5 \cdot Cr\,Cl_3 \cdot 10\,H_2O$,
7. $3\,Sb\,Cl_5 \cdot Cr\,Cl_3 \cdot 13\,H_2O$.

Die von Rosenheim und Stellmann (s. oben) beschriebenen Antimonpentachloriddoppelsalze mit Chloriden organ. Basen zeigen folgende Form:

$$2\,Sb\,Cl_5 \cdot 3\,HCl \text{ Pyridin (Chinolin, Dimethylanilin).}$$

Ausser den Pentachloriddoppelsalzen habe ich noch solche des Pentabromids dargestellt; der Übersichtlichkeit halber seien diese hier zusammengestellt:

1. $Sb\,Br_5 \cdot K\,Br \cdot H_2O$,
2. $Sb\,Br_5 \cdot NH_4\,Br \cdot H_2O$,
3. $2\,Sb\,Br_5 \cdot 3\,Cs\,Br \cdot 2\,H_2O$,
4. $Sb\,Br_5 \cdot Li\,Br \cdot 4\,H_2O$,
5. $3\,Sb\,Br_5 \cdot 2\,Be\,Br_2 \cdot 18\,H_2O$,
6. $2\,Sb\,Br_5 \cdot Ni\,Br_2 \cdot 12\,H_2O$,
7. $5\,Sb\,Br_5 \cdot 2\,Al\,Br_3 \cdot 24\,H_2O$,
8. $3\,Sb\,Br_5 \cdot Fe^{III}Br_3 \cdot 14\,H_2O$.

Auch fand ich, dass eine Verbindung des bis jetzt unbekannten Antimonpentabromids mit 1 Mol. Bromwasserstoff und 3 Mol. Wasser, d. h. eine Metabromantimonsäure, $SbBr_6H \cdot 3H_2O$, sich leicht darstellen lässt.

Bei den Versuchen, das Rubidiumbromiddoppelsalz darzustellen, erhielt ich stets die Verbindung $SbBr_6Rb_2$, somit ein Derivat von Antimontetrabromid (s. hierüber weiter unten).

Alle diese Bromidsalze, auch die Metabromantimonsäure, sind schwarz, nur in ganz dünner Schicht sind sie dunkelrot durchscheinend.

Es sei hier bemerkt, dass Antimonpentabromiddoppelsalze zuerst von Rosenheim und Stellmann[1]) erhalten wurden und zwar solche von organ. Basen:

$$SbBr_5 \cdot 2HBr \cdot \text{Pyridin}.$$

Auch diese Verbindung ist schwarz, dagegen beschreiben Rosenheim und Stellmann das Chinolin- und Dimethylanilindoppelsalz als gelblichweiss.

Zur Darstellung der Chloride fügt man die Lösung des positiven Chlorids in wenig verdünnter Salzsäure zum Antimonpentachlorid, setzt ev. noch soviel verdünnte Salzsäure hinzu, dass sich aus der bei der Mischung heiss gewordenen Lösung beim Erkalten kein Salz abscheidet, leitet in dieselbe Chlor bis zur Sättigung, um das vorhandene Antimontrichlorid in Pentachlorid zu verwandeln und lässt langsam über Schwefelsäure kristallisieren.

Von den in Salzsäure schwer löslichen Chloriden (wie Kaliumchlorid, Ammoniumchlorid) setzt man zu 1 Mol. Antimonpentachlorid nur etwa 1/4 Mol., sonst erhält man leicht ein damit verunreinigtes Doppelsalz; auch so kommt es vor, dass die erste, geringe Kristallisation noch mit etwas davon vermischt ist. Ist dagegen das positive Chlorid in Salzsäure leicht löslich (wie Magnesiumchlorid, Ferrichlorid), so kann man die für die Formel des Doppelsalzes berechnete Menge anwenden, aber man erhält in diesem letzterem Falle meistens dasselbe Doppelsalz, auch

[1]) l. c.

wenn die Komponenten in anderer Menge zusammengebracht werden. Bei den beiden Chromichloridsalzen hängt es dagegen von dem Mengenverhältnis der Komponenten ab, welches der beiden Salze sich ausscheidet.

Die Antimonpentachloriddoppelsalze lassen sich aber auch darstellen mittels einer Lösung von Antimonsäure in konz. Salzsäure. Diese Methode hat den Vorteil, dass kein dreiwertiges Chlorid vorhanden ist.

Am einfachsten stellt man indessen diese Doppelsalze dar, indem man eine Lösung von Antimontrichlorid (bezw. eine Lösung von Antimontrioxyd in Salzsäure) und dem positiven Chlorid in verdünnter Salzsäure mit Chlor sättigt.

Manche positiven Chloride scheinen zur Doppelsalzbildung mit Antimonpentachlorid nicht geneigt zu sein, einige, weil sie in Salzsäure schwer löslich sind (wie Natriumchlorid, Baryumchlorid, Strontiumchlorid), andere wie fast sämtliche Chloride zweiwertiger Schwermetalle (Kupfer-, Zink-, Cadmium-, Quecksilber-, Mangan-, Cobaltchlorid, ausgenommen Nickelchlorid) aus nicht ersichtlichen Gründen. Dagegen sind die Chloride mancher dreiwertiger Metalle ausgezeichnet befähigt, sich mit Antimonpentachlorid zu verbinden.

Die Antimonpentachloriddoppelsalze besitzen (wie oben erwähnt), die grünlichgelbe Farbe des Chlors, wenn das positive Chlorid an sich farblos ist, sonst weisen sie die Farbe dieses letzteren auf. Sie zeigen zum Teil sehr gutes Kristallisationsvermögen; Herr Professor Dr. P. Groth hatte die Güte, einige derselben durch Herrn Steinmetz messen zu lassen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausdrücke.

Sie sind alle mehr oder weniger hygroskopisch; über Schwefelsäure verwittern die wasserhaltigen allmählich. Wasser zersetzt die Salze mehr oder weniger rasch, nur wenige (wie die Alkali- und Erdalkalisalze) lösen sich zunächst klar darin, aber beim Stehen der Lösung oder beim Erwärmen derselben tritt völlige Zersetzung des Antimonpentachlorids unter Abscheidung von Antimonsäure ein. Die Lösungen reagieren von Anfang an, auch wenn sie zunächst klar sind, sauer; die Salze erleiden also hydrolytische Spaltung.

In verdünnter Salzsäure sind alle löslich, doch lassen sich nur diejenigen daraus umkristallisieren, welche, wie das Ferrisalz, ein in Salzsäure leicht lösliches, positives Chlorid enthalten; im anderen Falle, wie z. B. beim Kalium- und Ammoniumsalz, scheidet sich dieses aus.

Zur Darstellung der Bromiddoppelsalze löst man Antimontribromid in möglichst wenig rauchender Bromwasserstoffsäure vom sp. G. 1,49, fügt das betreffende positive Bromid in ähnlichem mol. Verhältnis wie bei den Chloriden, in wenig konz. Bromwasserstoffsäure gelöst, hinzu, und dann Brom in grossem Überschuss. Beim Verdunsten dieser Lösungen über Schwefelsäure erhält man sodann die schwarzen Pentabromidsalze. Die Darstellung eines Doppelsalzes mit dem Bromid eines zweiwertigen Metalles gelang nur beim Nickel und Beryllium, die eines solchen eines dreiwertigen Metalles nur beim Aluminium und Eisen.

Fügt man zu der Lösung des Antimontribromids in Bromwasserstoffsäure lediglich einen grossen Überschuss von Brom, so erhält man die oben erwähnte Metabromantimonsäure.

Bei den Versuchen, ein Doppelsalz des Rubidiumbromids mit Antimonpentabromid darzustellen, wurde auch bei grossem Überschuss an Brom immer nur, wie bereits S. 10 erwähnt, ein Tetrabromiddoppelsalz, $Sb Br_4 \cdot 2 Rb Br$, erhalten.

Die Antimonpentabromiddoppelsalze kristallisieren zwar sehr gut, sie sind aber wesentlich unbeständiger als diejenigen des Pentachlorides. Die meisten erleiden auch in trockener Luft nach einiger Zeit völlige Dissociation in Brom, das sich verflüchtigt, und in zurückbleibendes, meist gelbes Tribromiddoppelsalz. In gewöhnlicher Luft werden alle feucht und erfahren dann dieselbe Zersetzung. Wasser zersetzt alle sogleich völlig, unter Abscheidung von Antimonsäure. Auch die Metabromantimonsäure gibt leicht an der Luft Brom ab und ist sehr zerfliesslich.

Beständiger als die Pentabromiddoppelsalze ist das Rubidiumbromid-Antimontetrabromid, $Sb Br_4 \cdot 2 Rb Br$; dieses zerfällt an der Luft nur sehr langsam in Tribromiddoppelsalz und Brom, auch ist es nur sehr wenig hygroskopisch.

Es sei hier erwähnt, dass vom vierwertigen Antimon noch zwei Doppelsalze des Antimontetrachlorids bekannt sind, nämlich das von Setterberg,[1]) sowie von Wells und Metzger[2]) dargestellte, in schwarzen Oktaedern kristallisierende Cäsiumsalz, $SbCl_6Cs_2$, und das von Bosek[3]) beobachtete, citronengelbe Kaliumsalz, $2SbCl_4 \cdot 3KCl$, welches aus einer mit Hilfe von Kaliumchlorat bereiteten Lösung von Antimon in Salzsäure sich ausgeschieden hatte; Versuche Boseks, dieses Salz aus Antimonpentachlorid, Antimontrichlorid und Kaliumchlorid darzustellen, waren erfolglos.

Ein anschauliches und einheitliches Bild von der Konstitution der Antimonpentachlorid- und Pentabromiddoppelsalze lässt sich durch die Annahme gewinnen, dass sie Antimoniate vorstellen, deren Sauerstoff durch die äquivalente Menge Chlor oder Brom ersetzt ist, entsprechend etwa der Auffassung der kieselflussauren Salze als Silikaten, deren Sauerstoff durch Fluor ersetzt ist:

$$SiO_3K_2, \quad SiFl_6K_2.$$

Die Doppelhalogenide würden sich demnach von Chlor- bezw. Bromantimonsäuren ableiten, welche der Ortho-, Pyro- und Metaantimonsäure entsprechen:

SbO_4H_3,	$Sb_2O_7H_4$,	SbO_3H,
$SbCl_8H_3$,	$SbCl_7H_2$,	$SbCl_6H$.

Mit Ausnahme weniger Doppelsalze liegen allen von mir beobachteten diese drei Säuren zu Grunde und zwar weitaus den meisten die Metasäure, von der sich, wie bekannt, auch die Mehrzahl der Antimoniate mit ein- und zweiwertigen Metallen ableitet.[4]) Auch gelang es, wie schon mitgeteilt, die Metabromantimonsäure selbst darzustellen.

Folgende Doppelsalze leiten sich von der Metachlor- resp. Metabromantimonsäure ab:

$$SbCl_5 \cdot RbCl \cdot = SbCl_6Rb,$$
$$SbCl_5 \cdot KCl \cdot H_2O = SbCl_6K \cdot H_2O,$$

[1]) l. c.

[2]) Americ. Chem. J. **26** (1901), 286; Chem. Ztg. 1901, Rep. S. 281.

[3]) J. Chem. Soc. **67** (1895), 516; Gmelin-Kraut II, 2, 885.

[4]) Gmelin-Kraut II, 2, 789.

$$Sb Br_5 \cdot K Br \cdot H_2O = Sb Br_6 K \cdot H_2O,$$
$$Sb Cl_5 \cdot NH_4 Cl \cdot H_2O = Sb Cl_6 NH_4 \cdot H_2O,$$
$$Sb Br_5 \cdot NH_4 Br \cdot H_2O = Sb Br_6 NH_4 \cdot H_2O,$$
$$Sb Cl_5 \cdot Li Cl \cdot 4 H_2O = Sb Cl_6 Li \cdot 4 H_2O,$$
$$Sb Br_5 \cdot Li Br \cdot 4 H_2O = Sb Br_6 Li \cdot 4 H_2O.$$
$$2 Sb Cl_5 \cdot Be Cl_2 \cdot 10 H_2O = (Sb Cl_6)_2 Be \cdot 10 H_2O,$$
$$2 Sb Cl_5 \cdot Ca Cl_2 \cdot 9 H_2O = (Sb Cl_6)_2 Ca \cdot 9 H_2O,$$
$$2 Sb Br_5 \cdot Ni Br_2 \cdot 12 H_2O = (Sb Br_6)_2 Ni \cdot 12 H_2O,$$
$$3 Sb Cl_5 \cdot Al Cl_3 \cdot 15 H_2O = (Sb Cl_6)_3 Al \cdot 15 H_2O,$$
$$3 Sb Cl_5 \cdot Cr Cl_3 \cdot 13 H_2O = (Sb Cl_6)_3 Cr \cdot 13 H_2O,$$
$$3 Sb Br_5 \cdot \overset{III}{Fe} Br_3 \cdot 14 H_2O = (Sb Br_6)_3 \overset{III}{Fe} \cdot 14 H_2O.$$

Von der Pyroantimonsäure leitet sich nur das ausgezeichnet kristallisierende Magnesiumsalz ab:

$$Sb Cl_5 \cdot Mg Cl_2 \cdot 9 H_2O = Sb Cl_7 Mg \cdot 9 H_2O.$$

Es sei bemerkt, dass das kristallisierte Magnesiumantimoniat ein Metasalz vorstellt: $(Sb O_3)_2 Mg \cdot 10$, resp. $12 H_2O$.[1])

Von der Orthoantimonsäure kennt man ausschliesslich ein Ferri- und Aluminiumsalz. Es ist bemerkenswert, dass von mir Chlorderivate dieser Säure auch nur beim dreiwertigen Eisen und dreiwertigen Chrom beobachtet wurden:

$$Sb Cl_5 \cdot \overset{III}{Fe} Cl_3 \cdot 8 H_2O = Sb Cl_8 \overset{III}{Fe} \cdot 8 H_2O,$$
$$Sb Cl_5 \cdot Cr Cl_3 \cdot 10 H_2O = Sb Cl_8 Cr \cdot 10 H_2O.$$

Die Basizität der Antimonsäure bleibt somit im ganzen dieselbe, wenn ihr Sauerstoff durch Chlor oder Brom, oder wenn man die von Marignac[2]) entdeckten Fluorantimoniate betrachtet, auch durch Fluor ersetzt wird; den letzteren liegen die Meta- und Pyrofluorantimonsäure, $H Fl_6 Sb$ und $Sb Fl_7 H_2$, zu Grunde.

Von den durch Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel entstehenden Sulfantimonsäuren kennt man dagegen bekanntlich nur Salze der Orthosäure, $Sb S_4 H_3$.

Das Cäsiumbromid-Antimonpentabromid zeigt die Zusammensetzung: $2 Sb Br_5 \cdot 3 Cs Br \cdot 2 H_2O$ — analog den von Rosenheim und Stellmann aufgefundenen Doppelsalzen des Antimon-

[1]) Gmelin-Kraut II, 2, 907.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **145**, 239.

pentachlorids mit Pyridinhydrochlorat und anderen Basen: $2\,SbCl_5 \cdot 3\,Pyr.HCl$ — und die zu Grunde liegende Antimonsäure ist: $Sb_4O_{13}H_6 = 4\,SbO_1H_3 - 3\,H_2O$; auch von dieser Säure sind Salze bekannt: Kupfer- und Bleiantimoniat zeigen nach Beilstein und von Blaese[1]) diese Zusammensetzung: $Sb_1O_{13}Cu_3(Pb_3)$.

Das Beryllium- und Aluminiumbromiddoppelsalz stellen dagegen Bromantimoniate dar, von denen entsprechende Sauerstoffsalze nicht bekannt sind, nämlich das erstere, $3\,SbBr_5 \cdot 2\,BeBr_2 \cdot 18\,H_2O$, das Salz einer Säure $Sb_3Br_{19}H_4 = 3\,SbO_4H_3 - 2{,}5\,H_2O$, und das letztere, $5\,SbBr_5 \cdot 2\,AlBr_3 \cdot 24\,H_2O$, ein solches einer Säure $Sb_5Br_{31}H_6 = 5\,SbO_4H_3 - 4{,}5\,H_2O$.

Es sei noch bemerkt, dass ich nur beim Chrom Salze verschiedener Chlorantimonsäuren beobachtete; alle anderen lieferten, auch wenn die Komponenten in den verschiedensten Mengenverhältnissen zusammengebracht wurden, immer nur das Salz einer Säure.

Im folgenden sind die einzelnen Salze beschrieben:

I. Salze von Chlorantimonsäuren.

1. Kaliummetachlorantimoniat, $SbCl_6K \cdot H_2O$.

Man verfährt zur Darstellung dieses Salzes, wie oben, S. 10, beschrieben, am einfachsten, indem man vom Antimontrichlorid ausgeht und auf 4 Mol. von ihm 1 Mol. Kaliumchlorid zusetzt und die Lösung mit Chlor sättigt.

Das Salz bildet blass grünlichgelbe, unregelmässig sechsseitige, dicke Platten. Über seine Kristallform teilt mir H. Steinmetz das Folgende freundlichst mit:

„Kristallsystem: Rhombisch.

$a : b : c = 0{,}8889 : 1 : 0{,}7794.$

Oktaederähnliche Kombination von {110} und {011}.

	Gem.:	Ber.:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	$\times 83^0\,16'$	—
$m : q = (110) : (011) =$	$\times 65^0\,54'$	—
$q : q = (011) : (011) =$	$75^0\,59'$	$75^0\,52'$.

Ebene der optischen Axen ist {001}.

Keine Spaltbarkeit, muscheliger Bruch."

[1]) Chem. Centr. 1889, I, 803; 1890, I, 350.

An der Luft zieht es allmählich Wasser an und wird feucht. Über Schwefelsäure oder Calciumchlorid verwittert es langsam. Wasser löst zunächst klar, aber beim Stehen trübt sich die Lösung allmählich, rascher beim Erwärmen, unter Abscheidung von Antimonsäure.

Analyse.

Zur Bestimmung des Antimons wurde dieses und die folgenden Salze in wenig verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und das Antimon mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Nachdem der überschüssige Schwefelwasserstoff durch einen Strom von Kohlensäure vertrieben worden war, wurde der Niederschlag abfiltriert und in heissem Schwefelammonium gelöst und mittels verdünnter Schwefelsäure das Antimonsulfid wieder ausgefällt. Der überschüssige Schwefelwasserstoff wurde sodann wiederum durch Einleiten von Kohlensäure verjagt, das Antimonsulfid auf gewogenem Filter bei 100° getrocknet und gewogen, und in einem Teile davon durch Erhitzen im Kohlensäurestrom der Gehalt an Antimontrisulfid bestimmt.

Das Chlor, resp. das Brom, wurden aus der mit Weinsäure versetzten, salpetersauren Lösung der Salze mit Silbernitrat ausgefällt.

Das positive Metall wurde im Filtrat vom Antimonsulfid nach bekannten Methoden bestimmt.

Das Wasser wurde durch Auffangen im Chlorcalciumrohr bestimmt. Zu diesem Zwecke wurden die Salze in einem Porzellanschiffchen mit Bleioxyd gemischt, darüber eine Schicht gepulvertes Eisen ausgebreitet, nochmals eine Schicht Bleioxyd daraufgebracht und durch mässiges Erhitzen das Wasser ausgetrieben.

I. 0,2670 g Substanz lieferten 0,5858 g $AgCl$ = 54,25 % Cl.
1,0498 g Substanz lieferten 0,6242 g Antimonsulfid + Schwefel, wovon 0,4598 g = 0,3370 g Sb_2S_3 ergaben = 31,13 % Sb.
Dieselbe Substanz lieferte 0,2320 g K_2SO_4 = 9,9 % K.
0,5086 g Substanz lieferten 0,0276 g H_2O = 5,4 % H_2O.

II. 0,3364 g Substanz lieferten 0,7396 g $AgCl$ = 54,36 % Cl.
0,6380 g Substanz lieferten 0,3902 g Antimonsulfid + Schwefel, wovon 0,2952 g = 0,2094 g Sb_2S_3 ergaben = 30,99 % Sb.
0,4644 g Substanz lieferten 0,0224 g H_2O = 4,8 % H_2O.

Berechnet für $SbCl_6K \cdot H_2O$:		Gefunden: I	Gefunden: II
Sb	30,83 %	31,13	30,99
Cl	54,52 %	54,25[1])	54,36[1])
K	10,03 %	9,9	—
H_2O	4,62 %	5,4	4,8
	100,00 %	100,68	

2. Ammoniummetachlorantimoniat, $SbCl_6NH_4 \cdot H_2O$.

Entspricht nach Darstellung und Eigenschaften völlig dem Kaliumsalz, mit welchem es auch isomorph ist. Über seine Kristallform berichtet H. Steinmetz:

„Kristallsystem: Rhombisch.

$a : b : c = 0{,}8909 : 1 : 0{,}7846.$

Derselbe Habitus wie das Kaliumsalz.

	Gem.:	Ber.:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$= {}^{\times}83^0\,32'$	—
$m : q = (110) : (011)$	$= {}^{\times}65^0\,57'$	—
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	$= 76^0\,18$	$75^0\,32'$.

Ebene der optischen Achsen ist {001}.

Muscheliger Bruch."

Analyse.

I. 0,5682 g Substanz lieferten 1,3070 g Ag Cl = 56,88 % Cl.
0,8980 g Substanz lieferten 0,5350 g Antimonsulfid + Schwefel, wovon 0,4008 g = 0,3096 g Sb_2S_3 ergaben = 32,87 % Sb.
1,1984 g Substanz lieferten beim Erhitzen mit Kalilauge eine Menge Ammoniak, welche 15,7 ccm einer Schwefelsäure sättigte, von der 1000 ccm 10,116 g SO_4H_2 enthielten = 4,9 % NH_4.

II. 0,1982 g Substanz lieferten 0,4564 g Ag Cl = 56.94 % Cl.
0,7424 g Substanz lieferten 0,4662 g Antimonsulfid + Schwefel, wovon 0,4252 g = 0,3106 g Sb_2S_3 ergaben = 32,77 % Sb.

Berechnet für $SbCl_6NH_4 \cdot H_2O$:		Gefunden: I	Gefunden: II
Sb	32,59 %	32,87	32,77
Cl	57,63 %	56,88	56,94
NH_4	4,9 %	4,9	—
H_2O	4,88 %	—	—
	100,00 %		

[1]) Die Werte des Chlors und ebenso diejenigen des Broms sind bei allen Salzen zu niedrig; dies mag von einer geringen, durch den Wasserdampf der Luft bewirkten, hydrolytischen Spaltung der Verbindungen herrühren.

3. Rubidium metachlorantimoniat, $SbCl_6Rb$.

Man stellt dieses Salz wie die beiden vorhergehenden dar. Es ist im Gegensatz zu diesen wasserfrei und durchaus analog dem Cäsiumsalz (s. oben, S. 7).

Es bildet dünne, unregelmässig sechsseitige, gelbgrüne Täfelchen. Über seine Kristallform teilt H. Steinmetz das Folgende mit:

„Kristallsystem: Rhombisch.

$a : b : c = 0{,}6719 : 1 : 0{,}8136.$

Kombination von {110} und {011}; tafelig nach {011}.

		Gem.:	Ber.:
$m : m$	$= (110) : (1\bar{1}0)$	$= 67^0\,48'$	—
$m : q$	$= (1\bar{1}0) : (011)$	$= 69^0\,24'$	—
$q : q$	$= (011) : (0\bar{1}1)$	$= 78^0\,16'$	$78^0\,18'$.

Ebene der optischen Axen ist {001}.

Muscheliger Bruch.“

Dieses Salz ist das beständigste von allen Chloriden; an der Luft wird es nur ganz allmählich etwas feucht.

Analyse.

I. 0,2532 g Substanz lieferten 0,5132 g AgCl = 50,22 % Cl.
0,4564 g Substanz lieferten 0,3668 g Antimonsulfid + Schwefel, wovon 0,3010 g = 0,1508 g Sb_2S_3 ergaben = 28,76 % Sb.
Dieselbe Substanz lieferte 0,1434 g Rb_2SO_4 = 20,1 % Rb.

II. 0,1906 g Substanz lieferten 0,3858 g AgCl = 50,05 % Cl.
1,3642 g Substanz lieferten 0,7664 g Antimonsulfid + Schwefel, wovon 0,6172 g = 0,4456 g Sb_2S_3 ergaben = 28,98 % Sb.
0,4518 g Substanz lieferten 0,1446 g Rb_2SO_4 = 20,5 % Rb.

Berechnet für $SbCl_6Rb$:	Gefunden: I	II
Sb 28,75 %	28,76	28,98
Cl 50,84 %	50,22	50,05
Rb 20,41 %	20,1	20,5
100,00 %	99,08	99,53

4. Lithiummetachlorantimoniat, $SbCl_6Li \cdot 4H_2O$.

Zur Darstellung dieses Salzes löst man die Komponenten im Verhältnis 1 : 1 und verfährt im übrigen wie bei den beschriebenen Salzen.

Es bildet rechtwinklig vierseitige, sehr hygroskopische Tafeln.

Analyse.

I. 0,3548 g Substanz lieferten 0,7352 g Ag Cl = 51,24 % Cl.
0,8776 g Substanz lieferten 0,4830 g Antimonsulfid + Schwefel, wovon 0,4502 g = 0,3330 g Sb_2S_3 ergaben = 29,08 % Sb.
Dieselbe Substanz lieferte 0,1176 g Li_2SO_4 = 1,71 % Li.
0,5692 g Substanz lieferten 0,1040 g H_2O = 18,3 % H_2O.

II. 0,5410 g Substanz lieferten 1,1214 g Ag Cl = 51,25 % Cl.
0,5520 g Substanz lieferten 0,3032 g Antimonsulfid + Schwefel, wovon 0,2768 g = 0,2064 g Sb_2S_3 ergaben = 29,24 % Sb.
Dieselbe Substanz lieferte 0,0750 g Li_2SO_4 = 1,73 % Li.

Berechnet für $SbCl_6Li \cdot 4H_2O$:		Gefunden: I	II
Sb	29,19 %	29,08	29,24
Cl	51,61 %	51,24	51,25
Li	1,71 %	1,71	1,73
H_2O	17,49 %	18,3	—
	100,00 %	100,33	

5. Berylliummetachlorantimoniat, $(SbCl_6)_2Be \cdot 10H_2O$.

Man löst die Komponenten Antimonpentachlorid und Berylliumchlorid im mol. Verhältnis von 1 : 1,5. Das Salz stellt kleine, gelbliche, sehr hygroskopische Nadeln dar.

Analyse:

I. 0,2700 g Substanz lieferten 0,5396 g Ag Cl = 49,42 % Cl.
0,8096 g Substanz lieferten 0,5342 g Antimonsulfid + Schwefel, wovon 0,4706 g = 0,2802 g Sb_2S_3 ergaben = 28,07 % Sb.
Dieselbe Substanz lieferte 0,0294 g Be O = 1,31 % Be.
0,6356 g Substanz lieferten 0,1376 g H_2O = 21,6 % H_2O.

II. 0,3152 g Substanz lieferten 0,6308 g Ag Cl = 49,48 % Cl.
0,6426 g Substanz lieferten 0,4020 g Antimonsulfid + Schwefel, wovon 0,3738 g = 0,2366 g Sb_2S_3 ergaben = 28,29 % Sb.
Dieselbe Substanz lieferte 0,0198 g Be O = 1,12 % Be.

Berechnet für $(SbCl_6)_2Be \cdot 10H_2O$:		Gefunden: I	II
Sb	28,13 %	28,07	28,29
Cl	49,75 %	49,42	49,48
Be	1,06 %	1,31	1,12
H_2O	21,06 %	21,6	—
	100,00 %	100,40	

6. Magnesiumpyrochlorantimoniat, $SbCl_7Mg \cdot 9H_2O$.

Dieses Salz kristallisiert sehr leicht aus Lösungen, welche die Komponenten Antimonpentachlorid und Magnesiumchlorid in den mol. Verhältnissen 1 : 1 bis 1 : 1/5 enthalten.

Es bildet grünlichgelbe, taflige, hygroskopische Kristalle. Über seine Kristallform berichtet H. Steinmetz:

„Kristallsystem: Triklin.

$$a : b : c = 0{,}7144 : 1 : 2{,}595$$

$$\alpha = 100^0\,22'; \quad \beta = 88^0\,03'; \quad \gamma = 91^0\,16'.$$

Die Kristalle sind tafelig nach {100} ausgebildet. Beobachtete Flächen:

$$a = \{100\}; \quad \mu = \{110\}; \quad m = \{110\}; \quad \omega = \{111\}; \quad o = \{111\}.$$

	Gem.:	Ber.:
$\mu : a = (1\bar{1}0) : (100)$	$= {}^{\times}63^0\,39'$	—
$a : \mu = (100) : (110)$	$= {}^{\times}61^0\,37'$	—
$a : \omega = (100) : (1\bar{1}1)$	$= {}^{\times}76^0\,15'$	—
$a : o = (100) : (111)$	$= {}^{\times}75^0\,30'$	—
$m : o = (110) : (111)$	$= {}^{\times}57^0\,25'$	—
$m : b = (110) : (010)$	$=$ —	$27^0\,06'$
$o : \omega = (111) : (\bar{1}11)$	$= 58^0\,05'$	$59^0\,40'$.

Die Kristalle sind sehr hygroskopisch und gaben infolge davon nur sehr schlechte Reflexe. Auf a ist die Auslöschungsschiefe ca. 10^0 zur Prismenkante. Spaltbarkeit ist nicht vorhanden."

Analyse:

I. 0,2920 g Substanz lieferten 0,5208 g $AgCl = 44{,}10\,\%$ Cl.
0,6318 g Substanz lieferten 0,2590 g Antimonsulfid + Schwefel, wovon 0,2392 g = 0,1770 g Sb_2S_3 ergaben $= 21{,}67\,\%$ Sb.
Dieselbe Substanz lieferte 0,1258 g $Mg_2P_2O_7 = 4{,}35\,\%$ Mg.
0,8316 g Substanz lieferten 0,2382 g $H_2O = 29{,}7\,\%$ H_2O.

II. 0,4766 g Substanz lieferten 0,8508 g $AgCl = 44{,}14\,\%$ Cl.
0,7122 g Substanz lieferten 0,2786 g Antimonsulfid + Schwefel, wovon 0,2538 g = 0,1968 g Sb_2S_3 ergaben $= 21{,}67\,\%$ Sb.
Dieselbe Substanz lieferte 0,1420 g $Mg_2P_2O_7 = 4{,}36\,\%$ Mg.

	Berechnet für $SbCl_7Mg \cdot 9H_2O$:	Gefunden: I	II
Sb	21,68 %	21,67	21,67
Cl	44,72 %	44,10	44,14
Mg	4,39 %	4,35	4,36
H_2O	29,21 %	29,7	—
	100,00 %	99,82	

7. Calciummetachlorantimoniat, $(SbCl_6)_2Ca \cdot 9H_2O$.

Dieses Salz krystallisiert ausgezeichnet aus einer Lösung der Komponenten im mol. Verhältnis von $SbCl_5 : CaCl_2 = 2 : 1$. Es bildet sehr lange, hygroskopische Nadeln.

Analyse:

I. 0,3806 g Substanz lieferten 0,7482 g Ag Cl = 48,61 % Cl.
0,6152 g Substanz lieferten 0,4082 g Antimonsulfid + Schwefel, wovon 0,3758 g = 0,2214 g Sb_2S_3 ergaben = 27,93 % Sb.
Dieselbe Substanz lieferte 0,0406 g Ca O = 4,71 % Ca.
0,2936 g Substanz lieferten 0,0562 g H_2O = 19,1 % H_2O.

II. 0,3628 g Substanz lieferten 0,7138 g Ag Cl = 48,65 % Cl.
0,6566 g Substanz lieferten 0,2998 g Antimonsulfid + Schwefel, wovon 0,2918 g = 0,2490 g Sb_2S_3 ergaben = 27,83 % Sb.
0,7422 g Substanz lieferten 0,0490 g Ca O = 4,72 % Ca.

	Berechnet für $(SbCl_6)_2Ca \cdot 9H_2O$:	Gefunden: I	II
Sb	27,70 %	27,93	27,83
Cl	49,00 %	48,61	48,65
Ca	4,61 %	4,71	4,72
H_2O	18,68 %	19,1	—
	100,00 %	100,35	

8. Aluminiummetachlorantimoniat, $(SbCl_6)_3Al \cdot 15H_2O$.

Man erhält diese Verbindung leicht aus Lösungen, welche die Komponenten in mol. Verhältnissen von $SbCl_5 : AlCl_3 = 1 : {}^1/_6$ bis $1 : {}^1/_{12}$ enthalten.

Es bildet gelblichgrüne, hygroskopische Nadeln.

Analyse:

I. 0,2382 g Substanz lieferten 0,4704 g Ag Cl = 48,83 % Cl.
0,3680 g Substanz lieferten 0,1936 g Antimonsulfid + Schwefel, wovon 0,1876 g = 0,1392 g Sb_2S_3 ergaben = 27,87 % Sb.
Dieselbe Substanz lieferte 0,0140 g Al_2O_3 = 2,02 % Al.
0,8222 g Substanz lieferten 0,1752 g H_2O = 21,3 % H_2O.

II. 0,4060 g Substanz lieferten 0,7998 g Ag Cl = 48,71 % Cl.
0,6932 g Substanz lieferten 0,3892 g Antimonsulfid + Schwefel, wovon 0,3764 g = 0,2622 g Sb_2S_3 ergaben = 27,94 % Sb.
0,7724 g Substanz lieferten 0,0302 g Al_2O_3 = 2,07 % Al.

	Berechnet für $(SbCl_6)_3Al \cdot 15H_2O$:	Gefunden: I	II
Sb	27,84 %	27,87	27,94
Cl	49,23 %	48,83	48,71
Al	2,09 %	2,02	2,07
H_2O	20,84 %	21,3	—
	100,00 %	100,02	

9. Chromimetachlorantimoniat, $(SbCl_6)_3Cr^{III} \cdot 13H_2O$.

Dieses Salz scheidet sich in guter Ausbeute aus einer Lösung der Komponenten im mol. Verhältnis von $SbCl_5 : CrCl_3 = 1 : {}^1/_{12}$ in grauvioletten, flachen, hygroskopischen Nadeln aus.

Die Lösung in verdünnter Salzsäure ist blauviolett und wird beim Erwärmen grün.

Analyse:

I. 0,4604 g Substanz lieferten 0,9184 g Ag Cl = 49,32 % Cl.
0,7832 g Substanz lieferten 0,4060 g Antimonsulfid + Schwefel, wovon 0,3706 g = 0,2812 g Sb_2S_3 ergaben = 28,10 % Sb.
Dieselbe Substanz lieferte 0,0476 g Cr_2O_3 = 4,16 % Cr.
0,4062 g Substanz lieferten 0,0749 g H_2O = 18,4 % H_2O.

II. 0,4262 g Substanz lieferten 0,8508 g Ag Cl = 49,36 % Cl.
0,8518 g Substanz lieferten 0,4966 g Antimonsulfid + Schwefel, wovon 0,4746 g = 0,3210 g Sb_2S_3 ergaben = 28,17 % Sb.
Dieselbe Substanz lieferte 0,0510 g Cr_2O_3 = 4,10 % Cr.

	Berechnet für $(SbCl_6)_3 \overset{III}{Cr} \cdot 13\,H_2O$:	Gefunden: I	II
Sb	28,08 %	28,10	28,17
Cl	49,65 %	49,32	49,36
Cr	4,05 %	4,16	4,10
H_2O	18,22 %	18,4	—
	100,00 %	99,98	

10. Chromiorthochlorantimoniat, $SbCl_8Cr \cdot 10\,H_2O$.

Man löst die Komponenten Antimonpentachlorid und Chromichlorid im mol. Verhältnis von 1 : 1/3.

Es bildet grüne, hygroskopische Blättchen. Die Lösung in verdünnter Salzsäure ist grün. Aus der mit Weinsäure versetzten, salpetersauren Lösung fällt Silbernitrat erst nach einigem Erwärmen das gesamte Chlor, wobei sich die Lösung violett färbt.

Analyse:

I. 0,4648 g Substanz lieferten 0,8350 g Ag Cl = 44,42 % Cl.
1,0314 g Substanz lieferten 0,3982 g Antimonsulfid + Schwefel, wovon 0,3770 g = 0,2600 g Sb_2S_3 ergaben = 19,02 % Sb.
0,6420 g Substanz lieferten 0,0776 g Cr_2O_3 = 8,28 % Cr.
0,5922 g Substanz lieferten 0,1702 g H_2O = 28,7 % H_2O.

II. 0,4256 g Substanz lieferten 0,7622 g Ag Cl = 44,28 % Cl.
0,8558 g Substanz lieferten 0,4786 g Antimonsulfid + Schwefel, wovon 0,3596 g = 0,1716 g Sb_2S_3 ergaben = 19,06 % Sb.
Dieselbe Substanz lieferte 0,1030 g Cr_2O_3 = 8,24 % Cr.

	Berechnet für $SbCl_8Cr \cdot 10\,H_2O$:	Gefunden: I	II
Sb	18,91 %	19,02	19,06
Cl	44,58 %	44,42	44,28
Cr	8,19 %	8,28	8,24
H_2O	28,32 %	28,7	—
	100,00 %	100,42	

11. Ferriorthochlorantimoniat, $SbCl_8\overset{III}{Fe}\cdot 8H_2O$.

Dieses Salz zeigt grosse Kristallisationsfähigkeit, man erhält es leicht aus Lösungen von 3 Mol. Antimonpentachlorid und 1 Mol. Ferrichlorid.

Es bildet gelbe, hygroskopische, vierseitige Tafeln mit aufgesetzter Pyramide. Über die Kristallform berichtet H. Steinmetz:

„Kristallsystem: Tetragonal.

$a : c = 1 : 1{,}0112.$

Kombination von {111} und {001}.

	Gem.:	Ber.:
$o : c = (111) : (001)$	$= 55^0\,01'$	—
$o : o = (111) : (011)$	$= 70^0\,25'$	$70^0\,49'$

Sehr zerfliesslich, muscheliger Bruch."

Es lässt sich leicht aus verdünnter Salzsäure umkristallisieren.

Analyse:

I. 0,5826 g Substanz lieferten 1,0972 g AgCl = 46,57% Cl.
1,4388 g Substanz lieferten 0.6798 g Antimonsulfid + Schwefel, wovon 0,6184 g = 0,3726 g Sb_2S_3 ergaben = 20,3% Sb.
Dieselbe Substanz lieferte 0,1874 g Fe_2O_3 = 9,1% Fe.
0,4144 g Substanz lieferten 0,1006 g H_2O = 24,3% H_2O.

II. 0,3100 g Substanz lieferten 0,5844 g AgCl = 46,61% Cl.

	Berechnet für $SbCl_8\overset{III}{Fe}\cdot 8H_2O$:	Gefunden: I	II
Sb	19,92%	20,3	—
Cl	46,95%	46,57	46,61
Fe	9.27%	9,1	—
H_2O	23,88%	24,3	—
	100,00%	100,27	

Aus einer Lösung von 1 Mol. Antimonpentachlorid und $^1/_2$ Mol. Nickelchlorid erhält man ein in sehr kleinen, gelben, zu Drusen vereinigten Nadeln kristallisierendes Salz, welches den qualitativen Reaktionen zufolge ein Nickelchlorantimoniat vorstellte, dessen quantitative Analyse aber ergab, dass es ein Gemenge eines solchen Doppelsalzes mit Nickelchlorid ($NiCl_2\cdot 6H_2O$) war. Tatsächlich liessen sich auch unter dem Mikroskop grüne Kriställchen von Nickelchlorid darin erkennen. Es gelang weder durch Umkristallisieren dieses Salzes, noch durch Änderung der Menge der Komponenten in den Lösungen, reines Salz zu erhalten.

II. Metabromantimonsäure und Salze von Bromantimonsäuren.

1. Metabromantimonsäure, $SbBr_6H \cdot 3H_2O$.

Diese Verbindung kristallisiert leicht aus einer mit sehr viel Brom versetzten Lösung von Antimontribromid in sehr wenig konzentrierter Bromwasserstoffsäure über Schwefelsäure.

Sie bildet sehr hygroskopische, unregelmässig sechsseitige, schwarze Tafeln, welche an der Luft ziemlich rasch Brom abgeben unter Übergang in Antimontribromid. Wasser zersetzt die Säure sogleich unter Abscheidung von Antimonsäure. Ebenso wie die andern Antimonpentabromidverbinduugen ist die Metabromantimonsäure in einer Atmosphäre von Brom beständiger.

Analyse:

I. 0,9032 g Substanz lieferten 1,5418 g AgBr = 72,6% Br.
0,7806 g Substanz lieferten 0,3248 g Antimonsulfid + Schwefel, wovon 0,2974 g = 0,1850 g Sb_2S_3 ergaben = 18,5% Sb.
0,6342 g Substanz lieferten 0,0656 g H_2O = 1,16% H.

II. 0,5966 g Substanz lieferten 1,0166 g AgBr = 72,5% Br.
1,0022 g Substanz lieferten 0,5308 g Antimonsulfid + Schwefel, wovon 0,5006 g = 0,2400 g Sb_2S_3 ergaben = 18,1% Sb.

	Berechnet für $SbBr_6H \cdot 3H_2O$:	Gefunden: I	II
Sb	18,33%	18,5	18,1
Br	73,26%	72,6	72,5
H	1,08%	1,15	—
O	7,33%	7,74 A. d. D.	—
	100,00%	100,00%	

2. Kaliummetabromantimoniat, $SbBr_6K \cdot H_2O$.

Man verfährt zur Darstellung dieses Salzes genau wie in der Einleitung beschrieben unter Anwendung von 1/2 Mol. Kaliumbromid auf 1 Mol. Antimontribromid unter Zusatz von sehr viel Brom.

Es bildet dicke, unregelmässig sechsseitige, schwarze Tafeln, die wie die Metabromantimonsäure beim Liegen an der Luft leicht Brom verlieren und von Wasser sogleich unter Abscheidung von Antimonsäure zersetzt werden.

Analyse:

I. 0,5540 g Substanz lieferten 0,9474 g AgBr = 72,77% Br.
1,5566 g Substanz lieferten 0,6982 g Antimonsulfid + Schwefel, wovon 0,5610 g = 0,3240 g Sb_2S_3 ergaben = 18,51% Sb.

Dieselbe Substanz lieferte 0,2056 g K_2SO_4 = 5,93% K.
0,6474 g Substanz lieferten 0,0228 g H_2O = 3,5% H_2O.
II. 0,6280 g Substanz lieferten 1,0754 g Ag Br = 72,87% Br.
1,4508 g Substanz lieferten 0,5922 g Antimonsulfid + Schwefel, wovon 0,5326 g = 0,3430 g Sb_2S_3 ergaben = 18,65% Sb.
Dieselbe Substanz lieferte 0,1984 g K_2SO_4 = 5,93% K.

Berechnet für $SbBr_6K \cdot H_2O$:		Gefunden: I	II
Sb	18,30%	18,51	18,65
Br	73,00%	72,77	72,87
K	5,96%	5,93	6,09
H_2O	2,74%	3,5	—
	100,00%	100,71	

3. Ammoniummetabromantimoniat, $SbBr_6NH_4 \cdot H_2O$.

Dieses Salz entspricht nach Darstellung und Eigenschaften völlig dem Kaliumsalz.

Analyse:

I. 0,4526 g Substanz lieferten 0,7988 g Ag Br = 75,11% Br.
1,0722 g Substanz lieferten 0,4520 g Antimonsulfid + Schwefel, wovon 0,3798 g = 0,2396 g Sb_2S_3 ergaben = 19,00% Sb.
2,2624 g Substanz lieferten beim Erhitzen mit Kalilauge eine Menge Ammoniak, welche 16,8 ccm einer Schwefelsäure sättigte, von der 1000 ccm 10,116 g SO_4H_2 enthielten = 2,8% NH_4.
II. 0,6250 g Substanz lieferten 1,0994 g Ag Br = 74,86% Br.
0,8946 g Substanz lieferten 0,3572 g Antimonsulfid + Schwefel, wovon 0,2984 g = 0,2000 g Sb_2S_3 ergaben = 19,12% Sb.

Berechnet für: $SbBr_6NH_4 \cdot H_2O$:		Gefunden: I	II
Sb	18,9 %	19,00	19,12
Br	75,42%	75,11	74,86
NH_4	2,84%	2,8	—
H_2O	2,83%	—	—
	100,00%		

4. Antimonpentabromid-Cäsiumbromid, $2SbBr_5 \cdot 3CsBr \cdot 2H_2O$.

Bei der Darstellung dieses Salzes muss, damit sich nicht das schwerlösliche, gelbe Antimontribromid-Cäsiumbromid ausscheiden kann, zur Lösung des Antimontribromids in konzentrierter Bromwasserstoffsäure zunächst viel Brom hinzugefügt werden und dann erst die Lösung des Cäsiumbromids in kon-

zentrierter Bromwasserstoffsäure. Das Pentabromiddoppelsalz scheidet sich darauf bald in Form eines schwarzen, mikrokristallinischen Pulvers aus, welches unter dem Mikroskop aus sechsseitigen, rot durchscheinenden Täfelchen besteht. Auch dieses Salz verliert an der Luft rasch Brom und wird gelb.

Analyse:

I. 0,1564 g Substanz lieferten 0,2218 g Ag Br = 60,35 % Br.
0,8622 g Substanz lieferten 0,2822 g Antimonsulfid + Schwefel, wovon 0,2754 g = 0,1640 g Sb_2S_3 ergaben = 13,92 % Sb.
1,2182 g Substanz lieferten 0,3824 g Cs_2SO_4 = 23,06 % Cs.
0,4976 g Substanz lieferten 0,0136 g H_2O = 2,7 % H_2O.

II. 0,2930 g Substanz lieferten 0,4152 g Ag Br = 60,31 % Br.
1,1384 g Substanz lieferten 0,3918 g Antimonsulfid + Schwefel, wovon 0,3724 g = 0,2136 g Sb_2S_3 ergaben = 14,10 % Sb.
0,8760 g Substanz lieferten 0,2754 g Cs_2SO_4 = 23,09 % Cs.

	Berechnet für $2SbBr_5 \cdot 3CsBr \cdot 2H_2O$:	Gefunden: I	II
Sb	14,03 %	13,92	14,10
Br	60,62 %	60,35	60,31
Cs	23,25 %	23,06	23,09
H_2O	2,10 %	2,7	—
	100,00 %	100,03	

5. Lithiummetabromantimoniat, $SbBr_6Li \cdot 4H_2O$.

Man löst Antimontribromid und Lithiumbromid im mol. Verhältnis von 1 : 1 unter Zusatz von viel Brom in konzentrierter Bromwasserstoffsäure.

Das Salz bildet schwarze, rechtwinklig vierseitige Tafeln von bis 1 cm Kantenlänge. Es ist sehr hygroskopisch und verliert auch leicht Brom.

Analyse:

I. 1,1274 g Substanz lieferten 1,8638 g Ag Br = 70,35 % Br.
1,7998 g Substanz lieferten 0,6156 g Antimonsulfid + Schwefel, wovon 0,5594 g = 0,4054 g Sb_2S_3 ergaben = 17,71 % Sb.
Dieselbe Substanz lieferte 0,1496 g Li_2SO_4 = 1,06 % Li.

II. 0,9828 g Substanz lieferten 1,6272 g Ag Br = 70,46 % Br.
2,4366 g Substanz lieferten 0,8216 g Antimonsulfid + Schwefel, wovon 0,7608 g = 0,5536 g Sb_2S_3 ergaben = 17,53 % Sb.
Dieselbe Substanz lieferte 0,1974 g Li_2SO_4 = 1,03 % Li.
Das Wasser liess sich wegen der sehr grossen Zerfliesslichkeit des Salzes nicht direkt bestimmen.

	Berechnet für $SbBr_6Li \cdot 4H_2O$:	Gefunden: I	II
Sb	17,71%	17,71	17,53
Br	70,64%	70,35	70,46
Li	1,04%	1,06	1,03
H_2O	10,61%	—	—
	100,00%		

6. Antimonpentabromid-Berylliumbromid,
$3SbBr_5 \cdot 2BeBr_2 \cdot 18H_2O$.

Dieses Salz kristallisiert am besten aus einer mit viel Brom versetzten Lösung von Antimontribromid und Berylliumbromid im mol. Verhältnis von 3 : 4; beim Verhältnis 1 : 1,5 scheidet sich Berylliumbromid aus.

Es bildet schwarze, glänzende Prismen und ist sehr zersetzlich.

Analyse:

I. 0,3536 g Substanz lieferten 0,5638 g AgBr = 67,85% Br.
0,6566 g Substanz lieferten 0,2234 g Antimonsulfid + Schwefel, wovon 0,2034 g = 0,1366 g Sb_2S_3 ergaben = 16,32% Sb.
Dieselbe Substanz lieferte 0,0148 g BeO = 0,82% Be.
0,6186 g Substanz lieferten 0,0930 g H_2O = 15,0% H_2O.

II. 0,6876 g Substanz lieferten 1,0992 g AgBr = 68,03% Br.
0,8482 g Substanz lieferten 0,2716 g Antimonsulfid + Schwefel, wovon 0,2506 g = 0,1786 g Sb_2S_3 ergaben = 16,30% Sb.
Dieselbe Substanz lieferte 0,0190 g BeO = 0,81% Be.

	Berechnet für $3SbBr_5 \cdot 2BeBr_2 \cdot 18H_2O$:	Gefunden: I	II
Sb	16,24%	16,32	16,30
Br	68,35%	67,85	68,03
Be	0,82%	0,82	0,81
H_2O	14,59%	15,0	—
	100,00%	99,99	

7. Antimonpentabromid-Aluminiumbromid,
$5SbBr_5 \cdot 2AlBr_3 \cdot 24H_2O$.

Zur Darstellung dieses Salzes löst man 6 Mol. Antimontribromid und 1 Mol. Aluminiumbromid in konzentrierter Bromwasserstoffsäure unter Zusatz von viel Brom.

Es bildet schwarze, glänzende, dicke Prismen, welche weniger hygroskopisch sind, als das Berylliumsalz.

Analyse:

I. 0,7378 g Substanz lieferten 1,1990 g Ag Br = 69,16 % Br.
0,9748 g Substanz lieferten 0,6246 g Antimonsulfid + Schwefel, wovon 0,5584 g = 0,2064 g Sb_2S_3 ergaben = 16,92 % Sb.
Dieselbe Substanz lieferte 0,0282 g Al_2O_3 = 1,53 % Al.
0,5774 g Substanz lieferten 0,0724 g H_2O = 12,5 % H_2O.

II. 0,8104 g Substanz lieferten 1,3186 g Ag Br = 69,24 % Br.
0,7418 g Substanz lieferten 0,2402 g Antimonsulfid + Schwefel, wovon 0,2240 g = 0,1636 g Sb_2S_3 ergaben = 16,90 % Sb.
Dieselbe Substanz lieferte 0,0220 g Al_2O_3 = 1,57 % Al.

	Berechnet für $5\,SbBr_5 \cdot 2\,AlBr_3 \cdot 24\,H_2O$:	Gefunden: I	II
Sb	16,86 %	16,92	16,90
Br	69,50 %	69,16	69,24
Al	1,52 %	1,53	1,57
H_2O	12,12 %	12,5	—
	100,00 %	100,11	

8. Ferrimetabromantimoniat, $(SbBr_6)_3\overset{III}{Fe} \cdot 14\,H_2O$.

Man verfährt bei der Darstellung wie bei derjenigen des Aluminiumsalzes.

Es bildet schwarze, unregelmässig sechsseitige, sehr hygroskopische Tafeln.

Analyse:

I. 1,2056 g Substanz lieferten 1,9300 g Ag Br = 68,13 % Br.
1,3892 g Substanz lieferten 0,5186 g Antimonsulfid + Schwefel, wovon 0,4810 g = 0,3106 g Sb_2S_3 ergaben = 17,22 % Sb.
Dieselbe Substanz lieferte 0,0542 g Fe_2O_3 = 2,73 % Fe.
0,5472 g Substanz lieferten 0,0678 g H_2O = 12,4 % H_2O.

II. 0,5564 g Substanz lieferten 0,8896 g Ag Br = 68,04 % Br.
1,6200 g Substanz lieferten 0,5762 g Antimonsulfid + Schwefel, wovon 0,4810 g = 0,3106 g Sb_2S_3 ergaben = 17,18 % Sb.
Dieselbe Substanz lieferte 0,0624 g Fe_2O_3 = 2,70 % Fe.

	Berechnet für $(SbBr_6)_3\overset{III}{Fe} \cdot 14\,H_2O$:	Gefunden: I	II
Sb	17,12 %	17,22	17,18
Br	68,27 %	68,13	68,04
Fe	2,65 %	2,73	2,70
H_2O	11,96 %	12,4	—
	100,00 %	100,48	

9. Nickelmetabromantimoniat, $(SbBr_6)_2Ni \cdot 12\,H_2O$.

Während es nicht möglich war, ein Nickelchlorid-Antimonpentachloriddoppelsalz in reinem Zustande darzustellen (s. oben

S. 23), gelingt dies leicht beim Bromid, indem man auf 1 Mol. Antimontribromid $^1/_2$ Mol. Nickelbromid unter Zusatz von viel Brom in konzentrierter Bromwasserstoffsäure löst.

Es bildet sehr schöne, schwarze, glänzende, unregelmässig sechsseitige Tafeln.

Analyse:

I. 0,5336 g Substanz lieferten 0,8150 g Ag Br = 65,0 % Br.
0,8604 g Substanz lieferten 0,3552 g Antimonsulfid + Schwefel, wovon 0,3292 g = 0,1850 g Sb_2S_3 ergaben = 16,57 % Sb.
Dieselbe Substanz lieferte 0,0340 g Ni = 3,95 % Ni.
0,8426 g Substanz lieferten 0,1284 g H_2O = 15,2 % H_2O.

II. 0,5750 g Substanz lieferten 0,8732 g Ag Br = 64,6 % Br.
1,5776 g Substanz lieferten 0,5496 g Antimonsulfid + Schwefel, wovon 0,5026 g = 0,3304 g Sb_2S_3 ergaben = 16,36 % Sb.
Dieselbe Substanz lieferte 0,0630 g Ni = 3,99 % Ni.

	Berechnet für $(SbBr_6)_2Ni \cdot 12H_2O$:	Gefunden: I	II
Sb	16,31 %	16,57	16,36
Br	65,05 %	65,0	64,6
Ni	3,98 %	3,95	3,99
H_2O	14,66 %	15,2	—
	100,00 %	100,72	

III. Antimontetrabromid-Rubidiumbromid,

$SbBr_6Rb_2$.

Es wurde schon oben (S. 10) erwähnt, dass bei den Versuchen ein Rubidiumbromiddoppelsalz vom fünfwertigen Antimon darzustellen, stets das obige vom vierwertigen sich ableitende erhalten wurde.

Es scheidet sich aus einer mit viel Brom versetzten Lösung von 4 Mol. Antimontribromid und 1 Mol. Rubidiumbromid in konzentrierter Bromwasserstoffsäure in der Form von kleinen, schwarzen, sechsseitigen Täfelchen in guter Ausbeute aus. Dass es Brom im Gegensatz zu den Pentabromiddoppelsalzen nur sehr langsam abgibt, wurde bereits oben (S. 12) erwähnt.

Analyse:

I. 0,1574 g Substanz lieferten 0,2298 g Ag Br = 62,13 % Br.
0,7542 g Substanz lieferten 0,2720 g Antimonsulfid + Schwefel, wovon 0,2606 g = 0,1574 g Sb_2S_3 ergaben = 15,56 % Sb.
Dieselbe Substanz lieferte 0,2574 g Rb_2SO_4 = 21,85 % Rb.

II. 0,3810 g Substanz lieferten 0,5570 g Ag Br = 62,21 % Br.
0,8934 g Substanz lieferten 0,2774 g Antimonsulfid + Schwefel, wovon 0,2662 g = 0,1868 g Sb_2S_3 ergaben = 15,57 % Sb.
Dieselbe Substanz lieferte 0,3068 g Rb_2SO_4 = 21,98 % Rb.

	Berechnet für $SbBr_6Rb_2$:	Gefunden: I	II
Sb	15,60 %	15,56	15,57
Br	62,24 %	62,13	62,21
Rb	22,16 %	21,85	21,98
	100,00 %	99,54	99,76

Anhang.

Über ein Vanadinbromid-Antimonbromid.

Es sei hier noch eine Verbindung von Antimonbromid mit Vanadinbromid beschrieben, welche aus einer mit viel Brom versetzten Lösung von 1 Mol. Antimontribromid und 1 Mol. Vanadinsäure in konzentrierter Bromwasserstoffsäure über Schwefelsäure sich ausschied.

Sie bildet schwarze, flache, zugespitzte, hygroskopische Prismen, welche sich in Weinsäure mit blauer, in Salzsäure mit grüner Farbe lösten.

Bei der Behandlung mit Wasser zersetzt sich die Verbindung unter Abscheidung eines weissen Niederschlages, der den qualitativen Reaktionen zufolge aus antimoniger- und Antimonsäure besteht; die Flüssigkeit färbt sich dabei blau. Die grüne, salzsaure Lösung wird durch Schwefelwasserstoff blau, wobei Antimonsulfid gefällt wird.

Die Analyse der Verbindung führt zum Verhältnis:

$$Sb : V : Br : H_2O = 1 : 1 : 8 : 7;$$

hiernach hat man es wohl mit einer Verbindung von Antimontribromid mit Vanadintetrabromid, $SbBr_3 \cdot VBr_4 \cdot 7\,H_2O$, zu tun.

Dass das Antimon in der Verbindung wahrscheinlich dreiwertig ist, geht daraus hervor, dass das durch Schwefelwasser-

stoff aus der salzsauren Lösung gefällte Antimonsulfid beim Erhitzen im Kohlensäurestrom nur wenig Schwefel verliert, also im wesentlichen aus Antimontrisulfid besteht.

Analyse:

Das Antimon wurde vom Vanadin getrennt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die salzsaure Lösung; das Filtrat lieferte nach Zusatz von Salpetersäure beim Eindampfen und Glühen Vanadinpentoxyd.

Das Brom wurde in der mit Weinsäure versetzten, salpetersauren Lösung mit Silbernitrat gefällt.

Das Wasser wurde wie bei den Antimonpentahalogenid-Doppelsalzen bestimmt (S. 16).

I. 0,5830 g Substanz lieferten 0,8900 g Ag Br = 64,96 % Br.
1,4616 g Substanz lieferten 0,3718 g Antimonsulfid + Schwefel, wovon 0,3360 g = 0,2612 g Sb_2S_3 ergaben = 14,12 % Sb.
Dieselbe Substanz lieferte 0,1528 g V_2O_5 = 5,86 % V.
0,7852 g Substanz lieferten 0,1188 g H_2O = 15,13 % H_2O.

II. 0,7410 g Substanz lieferten 1,1304 g Ag Br = 64,94 % Br.
1,0436 g Substanz lieferten 0,2556 g Antimonsulfid + Schwefel, wovon 0,2248 g = 0,1818 g Sb_2S_3 ergaben = 14,15 % Sb.
Dieselbe Substanz lieferte 0,1086 g V_2O_5 = 5,84 % V.
0,5112 g Substanz lieferten 0,0778 g H_2O = 15,22 % H_2O.

	Berechnet für $SbBr_3 \cdot VBr_4 \cdot 7H_2O$:	Gefunden: I	II
Sb	14,03 %	14,12	14,15
Br	65,29 %	64,96	64,94
V	5,97 %	5,86	5,84
H_2O	14,71 %	15,13	15,22
	100,00 %	100,07	100,15

München, Laboratorium für angewandte Chemie der kgl. Universität.